# (19)日本國特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号 特期2003-334543

(P2003-334543A)

(43)公開日 平成15年11月25日(2003.11.25)

(51) Int.Cl.7	酸別記号	F I ý-73-}*(参考)
C 0 2 F 1/28		C 0 2 F 1/28 D 4 D 0 0 6
		C 4D024
волл 20/20		B 0 1 J 20/20 F 4 G 0 6 6
C02F 1/44		C 0 2 F 1/44 B
		審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 10 頁)
(21)出顯番号	特顧2002-140965(P2002-140965)	(71)出願人 390001177
		クラレケミカル株式会社
(22) 出願日	平成14年5月16日(2002.5.16)	岡山県備前市鶴海4342
		(72)発明者 田島 康宏
		岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株
		式会社内
		(7%)発明者 大塚 消人
		岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株
		式会社内
		(7%)発明者 鷹取 寛枝
		岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株
		式会社内
		最終頁に続く
		.l.

(54) 【発明の名称】 活性炭成型体、その製造方法及びそれを用いた浄水器

# (57)【要約】

【課題】 飲料水中の遊離残留塩素、徴臭、トリハロメ タン類及び重金属を除去することのできる浄水器を提供 する。

【解決手段】 繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する 粒径0.1μm~90μmの微粒子無機化合物及びバイ ンダーからなる混合物を成型して成型体とし、カートリ ッジに作製してハウジングに装填し、浄水器とする。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する 粒径0.1μm~90μmの微粒子無機化合物及びバインダーからなる混合物を成型せしめてなる活性炭成型 体。

【請求項2】 該微粒子無機化合物が、アルミノケイ酸系ゼオライトである請求項1記載の活性炭成型体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の活性炭成型体からなる浄水器用カートリッジ。

【請求項4】 該カートリッジをハウジングに装填してなる浄水器。

【請求項5】 請求項1又は2記載の活性炭成型体からなる吸着材と中空糸膜とを組み合わせた浄水器。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は活性炭成形体、その製造方法及びそれを用いた浄水器に関する。さらに詳しくは、繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する粒径0.1μm~90μmの微粒子無機化合物及びバインダーからなる混合物を成型した活性炭成型体、その製造方法及びそれを用いた浄水器に関する。本発明の活性炭成型体は、水中の遊離残留塩素、徴臭及びトリハロメタン類の吸着除去性能に優れているだけでなく、鉛などの重金属の吸着除去性能に優れているので、カートリッジに作製してハウジングに装填し、浄水器として好適に使用される。

#### [0002]

【従来の技術】活性炭は各種汚染物質の吸着能に優れているので、浄水用に多く使用されている。近年、飲料水、とくに水道水の水質に関する安全衛生上の関心が高まってきており、飲料水中に含まれる遊離残留塩素、トリハロメタン類、徴臭などの有害物質を除去することが望まれている。これらの要求に対しては、従来から粒状の活性炭をハウジングに充填した浄水器が主として検討されてきたが、通水時の圧損が大きくなるため、活性炭として繊維状の活性炭を使用することが多くなっている。

【0003】ところで、水道配管としては鉛含有材が使われている例がまだ多く、世界的な上水水準に合わせるように日本での鉛濃度規制値が今後厳しくなることを受けて、水道水から鉛などの重金属を極力除去する要求が強くなってきている。水道水基準によると、現在は水道水中の溶解性鉛の許容量は50ppb以下と規定され、浄水器協議会の基準でも同様であるが、近い将来許容量が10ppb程度に強化される見通しであることから、最近では飲料水の味については勿論、遊離残留塩素、徴臭の除去性能に加え、トリハロメタン類や重金属イオンの除去性能にも優れる浄水器が要望されている。

【0004】重金属を除去するための浄水器としては、 例えば特開平6-63545号公報に、鉛成分の吸着沪 過層が設けられた浄水器が知られており、鉛成分の吸着 沪過層に用いられる吸着材として、イオン交換樹脂、含 水酸化鉄、非イオン性吸着剤のキレート高分子処理物な どの吸着材が開示されている。また、特開平8-132 026号公報には、アルミノケイ酸塩系無機イオン交換 体を吸着剤として使用する浄水器が開示されている。

# [0005]

【発明が解決しようとする課題】このように、重金属イオンを吸着する性質を有する化合物としては種々のものが知られているが、そのほとんどは100μm以下の微粒子状である。しかも、大きな流速で通水したときにも優れた重金属除去能を示すためには、ある程度の量以上を配合する必要がある。このような粒度範囲の微粒子無機化合物を必要量配合し、さらに粒状活性炭と併用して使用する場合には、粒状活性炭自身の粒度は100μm~300μm程度とするのが通常であるので、最近のコンパクトで高性能な浄水器に使用するには、通水抵抗が高すぎて使用できない場合が多々見られる。

【0006】上記公報に開示された浄水器においても同様であり、吸着剤として粒状体又はそれに近い形態を有するものを使用するため、通水時の圧損が大きくなることは避けられず、したがって、浄水器に充填する吸着剤の量は制限されている。一方、先に述べた繊維状の活性炭を使用すると、通水時の圧損を低くできることが期待される。繊維状の活性炭を使用し、鉛などを除去することのできる浄水器として、例えば、特開平8-89944号公報に、粒状及び/又は繊維状の活性炭と粒状及び/又はリン酸カルシウム系セラミックスを使用する浄水器が開示されている。

【0007】この浄水器によれば、通水時の圧損を低くできることは期待されるが、鉛などの重金属の除去能に優れ、通水時の圧損が低い浄水器としてはまだまだ十分満足できるものではない。したがって、本発明の目的は、水中の遊離残留塩素及び徴臭の除去性能に優れ、しかもトリハロメタン類や重金属の除去性能にも優れた、通水抵抗が低い浄水器を提供することにある。なお、本発明では、主として重金属として鉛について述べるが、その他、Fe、Cr、Co、Cu、Au、Sn、Zn、Cdなどの密度4~5g/cm³以上の金属について広く適用することができる。

# [0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ね、繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する粒径0.1 μm~90μmの微粒子無機化合物及びバインダーからなる混合物を成型せしめてなる活性炭成型体により上記目的を達成することができることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する粒径0.1 μm~90μmの微粒子無機化合物及びバインダーからなる混合物を成型せしめてなる活性炭成型体である。

【0009】本発明の別の発明は、このような活性炭成型体からなる浄水器用カートリッジであり、本発明のさらに別の発明は、このようなカートリッジをハウジングに装填してなる浄水器である。

# [0010]

【発明の実施の形態】本発明に使用される繊維状活性炭としては、ピッチ系、フェノール系、セルロース系などの繊維を炭化した後、水蒸気、ガス又は薬品で賦活して調製されたものが使用される。これらの繊維状活性炭は3~5mm程度に切断して使用する方が成型体に成型しやすく、好ましい。水道水中の遊離残留塩素をよく除去するには、ヨウ素吸着量が1200~3000mg/gの繊維状活性炭を使用するのが好ましい。

【0011】本発明に使用される重金属吸着性能を有する粒径0.1μm~90μmの微粒子無機化合物(以下、単に微粒子化合物と略記する)としては、イオン交換能を有し、水中の重金属イオンを吸着保持できるものであれば、広く使用可能であり、例えば、イオン交換樹脂、アルミノケイ酸系などのゼオライト、ヒドロキシアパタイト、骨炭などを挙げることができる。なかでも、とくにアルミノケイ酸系ゼオライトが、単位重量あたりのイオン交換能が大きく好ましい。アルミノケイ酸系ガライトとしてさらに具体例を挙げると、商品名モレキュラーシーブ3A、4A、5A、13Xを挙げることができる。粒径は大きい方が通水抵抗を軽減する意味では好ましいが、あまり大きいと通水性能が低下するので、1μm~50μmのものを使用するのが好ましい。

【0012】微粒子化合物は、あまり少ないと効果の発現に乏しく、またあまり多くてもそれほどの効果が発現しないばかりでなく、いたずらに通水抵抗を上げるので、繊維状活性炭100重量部に対し、 $5\sim100$ 重量部で使用される。

【0013】バインダーは、繊維状活性炭と微粒子化合物を成型するのにバインダー効果を発揮するものであればとくに制限はないが、本発明の成型体は飲料水の浄水用に好ましく使用される点で、ミクロフィブリル化繊維、熱融着繊維、熱融着樹脂粉末又は熱硬化性樹脂粉末を使用するのが好ましい。

【0014】ミクロフィブリル化繊維としては、ミクロフィブリル化ポリエチレン、ミクロフィブリル化ポリプロピレン、ミクロフィブリル化ナイロン、ミクロフィブリル化セルロースなどを例示することができる。熱融着繊維としては、例えば、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステルーポリエチレン芯鞘繊維などをあげることができる。また、熱融着性の樹脂粉末としては、例えば、ポリエチレン粉末、ポリプロピレン粉末などをあげることができる。粉末の中心平均粒子径は1~50μmのものが活性炭を固定化する効果が大きく、好ましい。

【0015】本発明の活性炭成型体を製造するには、先

ず、繊維状活性炭、微粒子化合物及びバインダーをよく 混合する。これらの混合割合は、好ましくは、繊維状活性炭100重量部に対し、微粒子化合物5~100重量 部、バインダー5~50重量部で実施される。次いで、 該混合物を、固形物濃度が1~5重量%となるように水中に分散させ、スラリーを調製する。そして、予め作製 しておいた所望の形状の通水性容器に該スラリーを流し 込んで乾燥し、成型体とする。

【0016】バインダーとして熱融着繊維又は熱融着樹脂粉末を使用する場合は、上記のようにして成型し、乾燥した後、さらに加熱処理することにより、成型物が強固に融着され、一層成型物の形状安定性及び強度を高めることができる。熱融着する方法は、特に限定されず、例えば遠赤外線を照射して熱融着繊維又は熱融着樹脂粉末を溶融する方法、単に乾燥機などに成型体を静置して熱処理する方法などを採用すればよい。熱処理の温度は、通常80~140℃程度で実施され、熱処理時間は8~16時間程度で実施される。

【0017】容器の形状はとくに限定されず、種々の通水性のものを成型して使用することができる。活性炭成型体をカートリッジに作製し、所望の大きさ、形状に切断し、ハウジングに装填して浄水器として使用することができる。活性炭成型体を浄水器用のカートリッジとして使用する場合は、円筒状の容器とするのが通水抵抗を低下することができ、しかもカートリッジの装填・交換作業が簡単であり、好ましい。

【0018】円筒状のカートリッジは、例えば200メッシュのステンレス製の金網で通水性の円筒形容器を作製しておき、この中に同じ長さの金網で小径の円筒形容器を作製して挿入することによって二重管状容器とし、該二重管状容器の内管と外管との間にスラリーを流し込むことによって成型することができる。

【0019】カートリッジはハウジングに装填し、通水に供されるが、通水方式としては、原水を全量沪過する全沪過方式や循環沪過方式が採用される。濁り、微細物などを除去する目的で、さらに中空糸膜とを組み合わせて使用することもできる。また、セラミックフィルターなど公知のフィルターと併用することも可能である。

【0020】原水及び透過水中の遊離残留塩素、溶解性鉛、トリハロメタン類などの濃度は、公知の分析方法によって測定することができ、例えば遊離残留塩素の濃度はDPD(ジエチルーpーフェニレンジアミン)比色法、溶解性鉛の濃度は原子吸光光度法などにより測定することができる。トリハロメタン類の濃度は、試料を容器に採取し、密閉して気相部分をサンプリングし、ガスクロマトグラフで分析するなどの方法によって測定することができる。また、2-メチルイソボルネオール(2-MIB)は、濃縮してガスクロマトグラフー質量分析によって測定することができる。

【0021】浄水器への通水は4000 (Hr-1)以

下、好ましくは1000~3000 (Hr-1) の空間 速度 (SV) で実施され、原水及び透過水中の遊離残留 塩素、トリハロメタン類、溶解性鉛などの濃度から計算 される各除去率と、通水開始から流した水量(L)とカートリッジの容積(cc)の比(累積透過水量L/cc)との関係をプロットすることにより、浄水器の性能を確認することができる。本発明において、通水方法は JIS S 3201(1999)に定められた家庭用 浄水器試験方法に準拠して行ない、除去率が80%を下回るまで継続して行ない、80%を下回った点を各種の除去性能とした。

【0022】本発明の浄水器は、とくに溶解性鉛の除去性能に優れており、SVが2000(Hr-1)以下で累積透過水量が160(L/cc)のときに80%以上の溶解性鉛除去率を示す。本発明の活性炭成型体を中空糸膜フィルターと併用して浄水器カートリッジとすれば、溶解性鉛の他、コロイド状の不溶性鉛も除去可能である。浄水器に装填するカートリッジは、繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する微粒子無機化合物及びバインダーからなる混合物を成型せしめてなる活性炭成型体を使用するのが好ましい。以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

ヨウ素吸着量1500mg/g、平均繊維径 $15\mu m$ の 繊維状活性炭(クラレケミカル株式会社製FR-15)を長さ3mmにカットし、これと、粒径 $2\sim 4\mu m$ のNa-A型ゼオライト(モレキュラーシーブ4A)、及びバインダーとしてのポリアクリル繊維とを、繊維状活性炭:<math>4A型ゼオライト:バインダー=100:25:7(重量比)の割合で混合した後、固形物濃度が3重量%になるように水中に分散し、スラリーを調製した。

【0024】200メッシュのステンレス金網で、直径49mm、長さ22mmの円筒状の容器を作製し、この中に同じ金網で作製した直径10mm、長さ22mmの円筒状の容器を挿入して、二重管状の容器を作製した。該二重管状容器の内管と外管との間に上記スラリーを注入し、乾燥して外径49mm、内径10mm、長さ22mmの円筒状の活性炭成型体を作製した。

【0025】該活性炭成型体(容積40cc、重量8g)をカートリッジとしてハウジングに装填し、浄水器とした。水道水に次亜塩素酸ナトリウムとトリハロメタン類および硝酸鉛を加えて、遊離残留塩素濃度が2ppm、総トリハロメタンが100ppb、鉛イオンが50ppbになるように調整した原水をカートリッジの外側から1.0L/分の割合で全戸過式に通水し、試験を行った。このときのSVは1500(Hr-1)であった

【0026】透過した水について、遊離残留塩素をDP D比色法により分光光度計で測定し、トリハロメタン類 をガスクロマトグラフ法で、鉛イオンを原子吸光光度法により分析した。試験開始から流した水量とカートリッジの容積の比を累積透過水量(L/cc)とし、遊離残留塩素、総トリハロメタン及び溶解性鉛除去率(%)との関係を調べ、図1に示した。また、原水を1.0L/分で通水したときの初期通水抵抗は0.8Paであった。

#### 【0027】実施例2

アルミノケイ酸系ゼオライトとして粒径2μm~4μmのNa-X型ゼオライト(モレキュラーシーブ13X)を使用し、繊維状活性炭:13X型ゼオライト:バインダー=100:30:7(重量比)の割合で混合する以外は実施例1と同様にして活性炭成型体を作製し、同様に通水試験を行った。通水抵抗は1.0Paであった。結果を図2に示す。

#### 【0028】実施例3

アルミノケイ酸系ゼオライトとして粒径 $6\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ mのCa-A型ゼオライト(モレキュラーシーブ5A)を使用し、繊維状活性炭:5A型ゼオライト:バインダー=100:20:7(重量比)の割合で混合する以外は実施例1と同様にして活性炭成型体を作製し、同様に通水試験を行った。通水抵抗は0.8Paであった。結果を図3に示す。

#### 【0029】実施例4

アルミノケイ酸系ゼオライトとして粒径 $40\mu$ m $\sim$ 50  $\mu$ moNa -A型ゼオライト(モレキュラーシーブ4 A)を使用し、繊維状活性炭:4A型ゼオライト:バインダー=100:25:7(重量比)の割合で混合する以外は実施例1と同様にして活性炭成型体を作製し、同様に通水試験を行った。通水抵抗は0.9Paであった。結果を図4に示す。

# 【0030】比較例1

アルミノケイ酸系ゼオライトとして粒径 $100\mu$ m $\sim 250\mu$ mのCa-A型ゼオライト(モレキュラーシーブ 5A)を使用し、繊維状活性炭:5A型ゼオライト:バインダー=100:25:7(重量比)の割合で混合する以外は実施例1と同様にして活性炭成型体を作製し、同様に通水試験を行った。結果を図5に示すが、溶解性鉛の除去能力が実施例の50%程度にとどまった。その時の通水抵抗は0.4Paであった。

#### [0031]

【発明の効果】本発明により、繊維状活性炭、微粒子化合物及びバインダーからなる混合物を成型した成型体を得ることができる。本発明の成型体は、遊離残留塩素及び飲臭の他、トリハロメタン類や鉛などの重金属の除去性能に優れているので、カートリッジに作製し、ハウジングに装填して浄水器として好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の浄水器における遊離塩素、2-MI

# !(5) 003-334543 (P2003-334543A)

B、トリハロメタン及び鉛の除去性能を示すグラフである。

【図2】実施例2の浄水器における遊離塩素、2-MIB、トリハロメタン及び鉛の除去性能を示すグラフである。

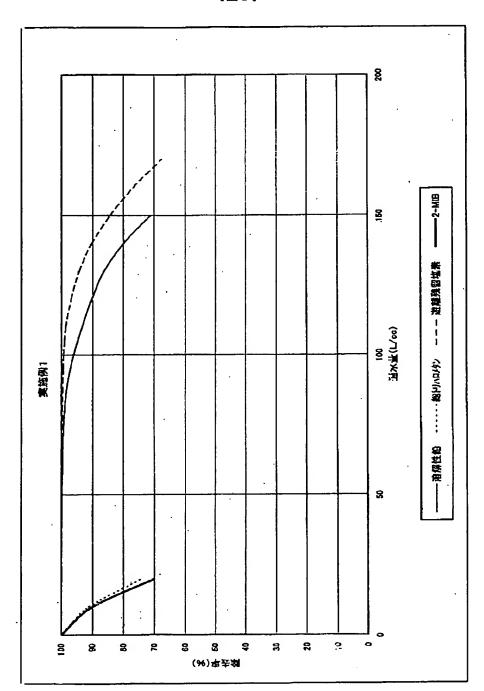
【図3】実施例3の浄水器における遊離塩素、2-MIB、トリハロメタン及び鉛の除去性能を示すグラフであ

る。

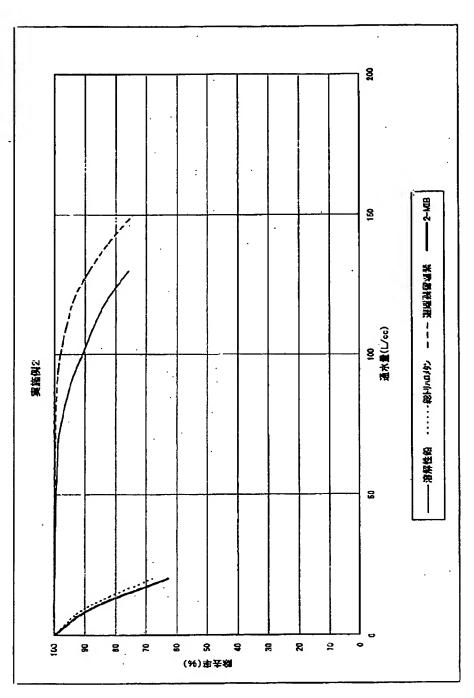
【図4】実施例4の浄水器における遊離塩素、2-MIB、トリハロメタン及び鉛の除去性能を示すグラフである。

【図5】比較例1の浄水器における遊離塩素、2-MIB、トリハロメタン及び鉛の除去性能を示すグラフである。

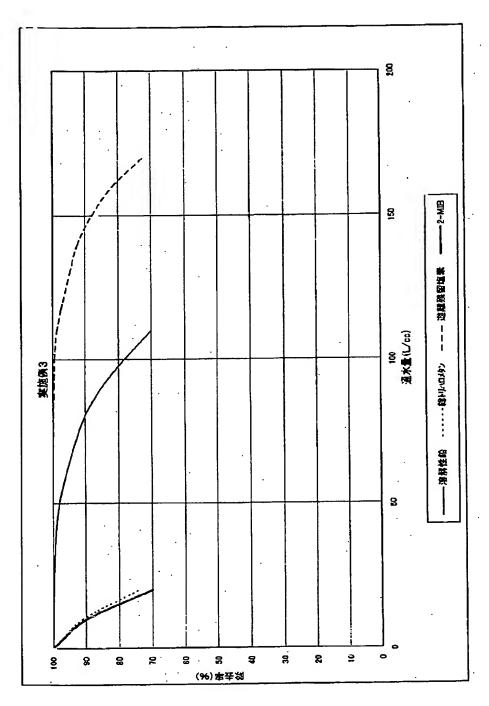
【図1】



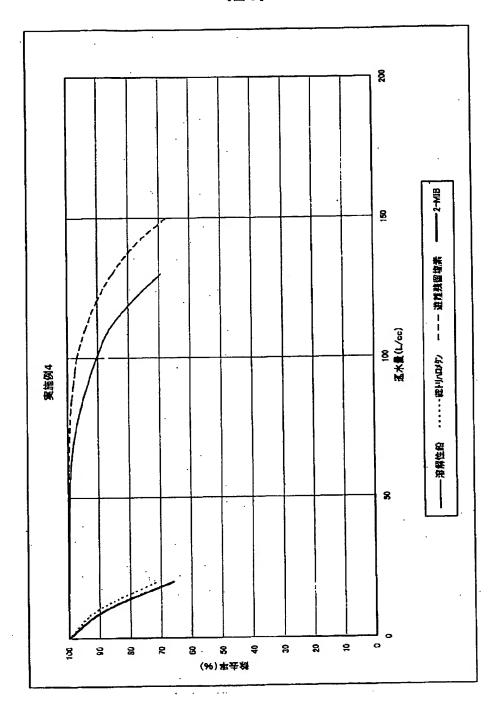
【図2】



【図3】

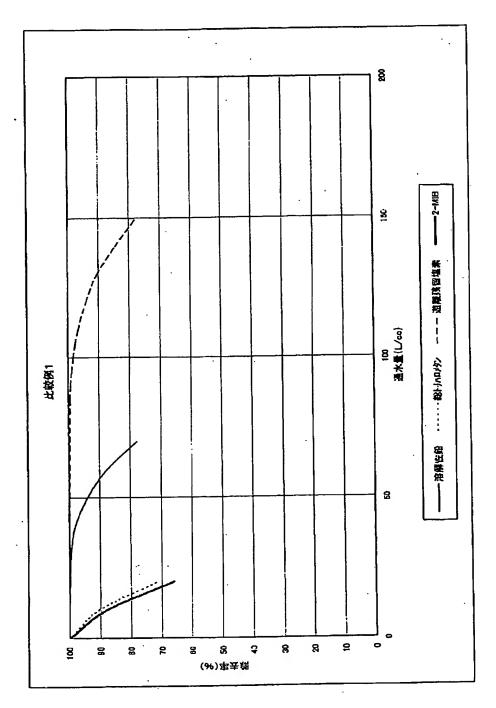


【図4】



•

【図5】



(10) 103-334543 (P2003-334543A)

# フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA07 HA01 HA91 KA01 KB11 KB12 KD09 KD19 MA01 PB06

PC52

4D024 AA02 AB11 AB16 BA02 BA03 BA07 BA11 BB05 CA04 CA11

DB05

4G066 AA05B AA50B AA61B AC17D BA09 BA16 BA20 BA50 CA31 CA33 CA46 FA21 FA28